

PCT

世界知的所有権機関  
国際事務局

特許協力条約に基づいて公開された国際出願



<b>(51) 国際特許分類6</b> <b>C09D 1/00, 5/00, B01J 35/02</b>	<b>A1</b>	<b>(11) 国際公開番号</b> <b>WO98/15600</b>  <b>(43) 国際公開日</b> 1998年4月16日(16.04.98)
<b>(21) 国際出願番号</b> PCT/JP97/03590 <b>(22) 国際出願日</b> 1997年10月7日(07.10.97)  <b>(30) 優先権データ</b> 特願平8/286002 1996年10月8日(08.10.96) JP 特願平8/303608 1996年10月29日(29.10.96) JP  <b>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について)</b> 日本曹達株式会社(NIPPON SODA CO., LTD.)(JP/JP) 〒100 東京都千代田区大手町2丁目2番1号 Tokyo, (JP) <b>(72) 発明者 ; および</b> <b>(75) 発明者 / 出願人 (米国についてののみ)</b> 木村信夫(KIMURA, Nobuo)(JP/JP) 吉本哲夫(YOSHIMOTO, Tetsuo)(JP/JP) 〒250-02 神奈川県小田原市高田345 日本曹達株式会社 小田原研究所内 Kanagawa, (JP) <b>(74) 代理人</b> 弁理士 東海裕作(TOKAI, Yusaku) 〒100 東京都千代田区大手町2丁目2番1号 日本曹達株式会社内 Tokyo, (JP)		<b>(81) 指定国</b> CN, JP, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  添付公開書類 国際調査報告書
<b>(54) Title: PHOTOCATALYTIC COATING COMPOSITION AND PHOTOCATALYST-BEARING STRUCTURE</b>  <b>(54) 発明の名称</b> 光触媒コーティング剤組成物及び光触媒担持構造体  <b>(57) Abstract</b> A photocatalyst-bearing structure usable particularly under a high-temperature and high-humidity environment and an outdoor environment where alkali resistance is required; and a photocatalytic coating composition for the preparation of the structure. The composition is characterized by comprising a photocatalyst and a zirconium compound and/or a tin compound for imparting alkali resistance. The structure comprises an adhesive layer provided between a photocatalyst layer and a carrier, characterized in that the photocatalyst layer comprises a photocatalyst and a zirconium compound and/or a tin compound for imparting alkali resistance.		

(57) 要約

本発明は、特に高温多湿の環境下や耐アルカリ性が要求される屋外環境でも使用可能な光触媒担持構造体及び該構造体を製造するための光触媒コーティング剤組成物である。光触媒コーティング剤組成物は光触媒および、耐アルカリ性付与のためのジルコニウム化合物および／または錫化合物を含有することを特徴とする。光触媒担持構造体は、光触媒層と担体との間に接着層を設けた構造を有し、光触媒層が光触媒、および耐アルカリ性を付与するためのジルコニウム化合物および／または錫化合物を含有するものであることを特徴とする。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に記載されたPCT加盟国を特定するために使用されるコード（参考情報）

AL	アルバニア	ES	スペイン	LK	スリランカ	SE	スウェーデン
AM	アルメニア	FI	フィンランド	LR	リベリア	SG	シンガポール
AT	オーストリア	FR	フランス	LS	レソト	SI	スロベニア共和国
AU	オーストラリア	GA	ガボン	LT	リトアニア	SK	スロバキア共和国
AZ	アゼルバイジャン	GB	英国	LU	ルクセンブルグ	SL	シエラレオネ
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	SN	セネガル
BB	バルバドス	GH	ガーナ	MC	モナコ	SZ	スワジランド
BE	ベルギー	GM	ガンビア	MD	モルドヴァ共和国	TD	チャド
BF	ブルキナ・ファソ	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TG	トーゴ
BG	ブルガリア	GW	ギニア・ビサウ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	TJ	タジキスタン
BJ	ベナン	GR	ギリシャ	ML	マリ	TM	トルクメニスタン
BR	ブラジル	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	TR	トルコ
BY	ベラルーシ	ID	インドネシア	MR	モーリタニア	TT	トリニダード・トバゴ
CA	カナダ	IE	アイルランド	MW	マラウイ	UA	ウクライナ
CF	中央アフリカ共和国	IL	イスラエル	MX	メキシコ	UG	ウガンダ
CG	コンゴ	IS	アイスランド	NE	ニジェール	US	米国
CH	スイス	IT	イタリア	NL	オランダ	UZ	ウズベキスタン
CI	コート・ジボアール	JP	日本	NO	ノルウェー	VN	ヴェトナム
CM	カメルーン	KE	ケニア	NZ	ニュージーランド	YU	ユーゴスラビア
CN	中国	KG	キルギスタン	PL	ポーランド	ZW	ジンバブエ
CU	キューバ	KP	朝鮮民主主義人民共和国	PT	ポルトガル		
CZ	チェコ共和国	KR	大韓民国	RO	ルーマニア		
DE	ドイツ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア連邦		
DK	デンマーク	LC	セントルシア	SD	スーダン		
EE	エストニア	LI	リヒテンシュタイン				

## 明 細 書

## 光触媒コーティング剤組成物及び光触媒担持構造体

## 技術分野：

本発明は、防汚、浄水、脱臭、殺菌、排水処理、水分解、藻の成育抑制及び各種化学反応等に用いられる光触媒担持体、及び該光触媒担持体を製造するためのコーティング剤組成物に関する。特に、高温多湿の環境下や耐アルカリ性が要求される屋外環境でも使用可能な光触媒担持体及び光触媒コーティング剤に関する。

## 背景技術：

光触媒を担持する担体材質は種々提案されている。例えば、(A) ニトロセルロース、ガラス、ポリ塩化ビニル、プラスチック、ナイロン、メタクリル樹脂、ポリプロピレン等光透過性物質（特開昭 62-66861）、(B) ポリプロピレン繊維、セラミック（特開平 2-68190）、(C) ガラス、セラミック、ナイロン、アクリル、ポリエステル（特開平 5-309267）等がある。しかし、これらの材質の中で有機物を主体とするものは、光触媒を担持するとその触媒作用により有機物が分解されたり劣化したりすることが報告されており、耐久性に問題があった（大谷文章、高分子加工 42 巻、5 号、P 18（1993）、清野 学著、"酸化チタン" 技報堂、P 165）。

また、担体材料が、ガラスやセラミック等の無機物の場合には、光触媒を担持するために有機高分子樹脂を接着剤に用いると、光触媒粒子表面が樹脂により被覆されるために触媒活性が低下するばかりか、この樹脂が光触媒作用により分解劣化を起こして光触媒が剝離するなど、耐久性に問題が生じた。

そこで、担体材料が耐熱性の無機物の場合には、有機物が全く残存しないスパッタリング法（特開昭 60-044053）、有機チタネートの塗布-焼成法（特開昭 60-118236）やチタニアゾルの吹き付け-焼成法（特開平 05-253544）等の方法が採用されている。しかし、これらの方法は、担体上での光触媒粒子の生成、結晶化及び担体との接着性を持たせるために、高温での焼成が必要であり、大面積の担持ができにくいばかりか、製造コストが非常に高いという問題があった。

また、光触媒をガラス繊維紙に担持するために、接着剤として金属酸化物ゾル

を用いる方法（特開平 5 - 3 0 9 2 6 7）が提案されている。しかし、シリカゾル等の金属酸化物ゾルの接着力はファン・デア・ワールス力によるものである為に非常に弱く（ファインセラミックス 第 1 巻 p 2 1 6 ~ 2 2 3 1 9 8 0）、接着性や耐アルカリ性が不十分であり、また、高温での焼き付け処理が必要であったりして、熱分解を起こしやすい汎用樹脂を含む全ての担体に適用できるものではなかった。

一方、光触媒粉末をシリカや粘土鉱物等の金属酸化物ゲルに担持した例においては、担体の吸着剤としての効果によりプロピオンアルデヒドガスの光触媒分解反応が促進されたとした報告がある（シンポジウム”光触媒反応の最近の展開”予稿集、1 9 9 4、光機能材料研究会、2 - 1 1、p. 3 9）。しかしながら、こうした金属酸化物ゲルの中に均一に分散させた光触媒を高い触媒活性を維持したまま、接着性及び耐アルカリ性に優れた光触媒担持体を得たと言う報告は皆無であった。

また、光触媒をシリカ系の化合物、例えばシリカゾルやコロイダルシリカ、シリコンアルコキシドの加水分解生成物、ポリオルガノシロキサンなどを使用して担体に直接接着させようとする試みが多くなされている（特開平 4 - 1 7 4 6 7 9 号公報、特開平 6 - 2 9 6 8 7 4 号公報、特開平 7 - 1 7 1 4 0 8 号公報）。しかし、いずれの場合も 5 重量%の炭酸ナトリウム水溶液に 2 4 時間接触させると表面の光触媒層が浸食されて剝離してしまい、J I S K 5 4 0 0 に規定された耐アルカリ性試験で不合格であった。

その他、光触媒をフッ素樹脂で固定化する方法も提案されている（特開平 6 - 3 1 5 6 1 4）。しかし、フッ素樹脂は高価であるばかりか、光触媒粒子を強固に接着するためには、触媒粒子表面の多くをフッ素樹脂で覆ってしまう必要があるであり、その結果、触媒活性は、粉末時に比べて低下してしまうという問題があった。また、光触媒をフッ素樹脂やポリオルガノシロキサン等の難分解性結着剤と混合して基体に担持しようと試みた例（E P - 0 6 3 3 0 6 4 号公報）があるが、接着性や耐アルカリ性等の実用上の課題の解決には不十分なものである。

更に、特開平 8 - 1 6 4 3 3 4 号公報には、1 ~ 5 0 0 n m の酸化チタン微粒子と、シリコンテトラアルコキシドの部分加水分解生成物、及び溶媒とからなる

光触媒塗膜形成用組成物が開示されているが、この組成物を使用して成膜した光触媒膜を5重量%の炭酸ナトリウム水溶液に24時間浸した後では触媒膜の剝離が認められ、耐アルカリ性は不十分なものであった。

光触媒を担体上に担持して、屋外や高温多湿の環境で使用するために解決しなくてはならない課題としては次の3点が挙げられる。

すなわち、

1. 光触媒膜と担体との接着性が良好であること、
2. 光触媒膜の光触媒活性が担体上へ担持されることにより低下しないこと、
3. 担持された光触媒膜が長期にわたって接着強度を維持し、耐久性を保っていることである。

更に屋外環境で使用する場合には、外壁用塗料やコーティング剤などに要求されているように、耐アルカリ性が重要である。特に、外壁やその周辺で使用する場合は、コンクリートやモルタル、タイル目地から滲み出してくるアルカリ成分との接触は避けられないため、そうしたアルカリ水溶液に耐えることが必須である。従って、一般塗料のJIS規格であるJIS-K5400においても、5重量%炭酸ナトリウム水溶液を使用した耐アルカリ性試験が規定されている。本発明は、防汚、浄水、脱臭、殺菌、排水処理、水分解、藻の生育抑制、及び各種の化学反応に使用可能で、かつ上記の課題が解決可能な光触媒を担持した構造体および該構造体を製造するためのコーティング剤を提供することを目的とするものである。

発明の開示：

上述の課題を解決するために本発明に係わる光触媒コーティング剤組成物は、  
(構成1) 光触媒および、耐アルカリ性を付与するためのジルコニウム化合物および／または錫化合物を含有することを特徴とする光触媒コーティング剤組成物であり、

構成1の態様として、

(構成2) ジルコニウムまたは錫の化合物が、式(1)



(式中、Mはジルコニウムまたは錫原子を表し、xは0、1または2を表し、L

は、水酸基、硝酸基、炭酸基、アンモニウム基、塩素原子、炭素数 1～6 のカルボキシ基、炭素数 1～6 のアルコキシ基、炭素数 1～6 のグリコール基、及び該アルコキシ基と置換して金属キレート化合物を形成し得る置換基からなる群から選ばれる 1 種の置換基を表し、 $y$  は 0 または 1 から 4 の整数を表し、かつ  $2x + y = 4$  である。) で表される化合物の 1 種または 2 種以上の混合物からなるものであることを特徴とする構成とし、

構成 1 または 2 の態様として、

(構成 3) ジルコニウム化合物または錫化合物が、ジルコニウムまたは錫の酸化物、水酸化物、オキシ水酸化物、オキシ硝酸塩、オキシ炭酸塩、炭素数 1～4 のアルコキシド、該アルコキシドの加水分解生成物、からなる群から選ばれた 1 種または 2 種以上の混合物であることを特徴とする構成とし、

構成 1 から 3 のいずれかの態様として、

(構成 4) 下記の (1) から (5) の成分を含有することを特徴とする光触媒コーティング剤組成物とする構成とし、

(1) コーティング剤全体に対して 0.0001～1 重量%の界面活性剤

(2) 光触媒固着剤としての珪素、アルミニウム、ニオブウム、タンタラムの中から選ばれた 1 種または 2 種以上の金属の酸化物もしくは水酸化物のゾルを、コーティング剤全体に対して固形分として 0.5～10 重量%

(3) 耐アルカリ性付与剤としてのジルコニウムまたは錫の化合物を、コーティング剤全体に対して金属酸化物に換算して 0.02～3 重量%

(4) 光触媒をコーティング剤全体に対して固形分として 0.5～10 重量%

(5) 水/アルコールの重量比率が 100/0～20/80 の範囲の水単独もしくは水アルコールの混合溶媒

構成 1 から 4 のいずれかの態様として、

(構成 5) ジルコニウムまたは錫の化合物を、コーティング剤全体に対して金属酸化物に換算して 0.02～1 重量%含有するものであることを特徴とする構成とし、

構成 1 から 5 のいずれかの態様として、

(構成 6) 金属の酸化物もしくは水酸化物のゾルが、 $C_1 \sim C_5$  のアルコキシ基

を少なくとも1個有する、珪素、アルミニウム、ニオブウム、タンタラムの中から選ばれた1種または2種以上のアルコキシドの加水分解物あるいは該加水分解物から生成されるものであり、かつ150℃で乾燥した時の比表面積が50 m<sup>2</sup>/g以上であることを特徴とする構成とし、

構成1から6のいずれかの態様として、

(構成7) 炭素数1～5のアルコキシ基を有するシリコンアルコキシドおよび／または該シリコンアルコキシドの重縮合反応生成物を、光触媒コーティング剤全体に対し、不揮発分として0.1～5重量%含むものであることを特徴とする構成とし、

構成1から7のいずれかの態様として、

(構成8) コーティング剤組成物全体に対して、0.1～5重量%のシリコン変性樹脂またはシランカップリング剤を含むものであることを特徴とする構成とし、

構成1から8のいずれかの態様として、

(構成9) 光触媒が、酸化チタンを主成分とするものであることを特徴とする構成とし、

構成1から9のいずれかの態様として、

(構成10) 光触媒が、結晶粒子径5～40 nmである酸化チタンの水分散性ゾルであることを特徴とする構成とし、

構成4から10のいずれかの態様として、

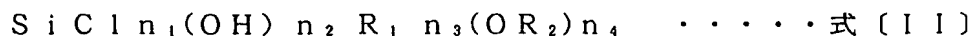
(構成11) コーティング剤組成物に使用するアルコールが、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノールの単独もしくは混合物からなるものであることを特徴とする構成とした。

本発明による光触媒コーティング剤を使用した光触媒担持構造体は、

(構成12) 光触媒層と担体との間に接着層を設けた構造を有し、光触媒層が光触媒および、耐アルカリ性を付与するためのジルコニウム化合物および／または錫化合物を含有するものであることを特徴とするものである。

そして、この構成12の態様として、

(構成13) 接着層が、シリコン含有量2～60重量%のシリコン変性樹脂、コロイダルシリカを5～40重量%含有する樹脂、または、式〔I I〕



〔式中、 $\text{R}_1$  は（アミノ基、カルボキシ基、または塩素原子で置換されていてもよい）炭素数 1～8 のアルキル基、 $\text{R}_2$  は、炭素数 1～8 のアルキル基もしくはアルコキシ基で置換された炭素数 1～8 のアルキル基を表し、 $n_1$ 、 $n_2$  及び  $n_3$  は 0、1 または 2 を表し、 $n_4$  は 2 から 4 の整数を表し、かつ  $n_1 + n_2 + n_3 + n_4 = 4$  である。〕で表される化合物の重縮合反応生成物であるポリシロキサンを 3～60 重量％含有する樹脂であり、光触媒層は、ジルコニウムの化合物および／または錫の化合物を、光触媒層全体に対して金属酸化物に換算して 2～30 重量％、金属の酸化物もしくは水酸化物のゲルを、光触媒層全体に対して固形分として 15～85 重量％、及び光触媒を光触媒層全体に対して、5～75 重量％含む光触媒複合体であることを特徴とする構成とした。

また、構成 12 または 13 の態様として、

（構成 14）構造体において、5 重量％炭酸ナトリウム水溶液を 20℃で 24 時間、光触媒構造体表面に接触させた後に、JIS K5400 に規定された耐アルカリ性試験に合格するものであることを特徴とする構成とした。

構成 12 から 14 のいずれかの態様として、

（構成 15）光触媒層に含まれるジルコニウム化合物および／または錫化合物が、式〔I〕



（式中、 $\text{M}$ 、 $x$ 、 $\text{L}$ 、 $y$  は前記と同一の意味を表す。）で表される化合物の 1 種または 2 種以上の混合物からなるものであることを特徴とする構成とし、

構成 12 から 15 のいずれかの態様として、

（構成 16）光触媒層に含まれるジルコニウム化合物および／または錫化合物の含有量が光触媒層全体に対して、金属酸化物に換算して 2～10 重量％であることを特徴とする構成とし、

構成 12 から 16 のいずれかの態様として、

（構成 17）光触媒層に含まれる金属の酸化物もしくは水酸化物のゲルが、珪素、アルミニウム、ニオブウムおよびタンタラムからなる群から選ばれた金属の酸化物もしくは該金属の水酸化物の 1 種または 2 種以上であり、比表面積が 50 m



<sup>2</sup> /g以上のゲルからなるものであることを特徴とする構成とし、

構成12から17のいずれかの態様として、

(構成18) 光触媒層が、炭素数1～5のアルコキシ基を有するシリコンアルコキシドおよび/または該シリコンアルコキシドの重縮合反応生成物を、光触媒コーティング剤全体に対し、不揮発分として0.1～5重量%含む光触媒層コーティング剤を使用して形成されるものであることを特徴とする構成とし、

構成12から18のいずれかの態様として、

(構成19) 接着層のシリコン変性樹脂が、アクリル-シリコン樹脂、エポキシ-シリコン樹脂、ポリエステル-シリコン樹脂またはそれらの混合樹脂であることを特徴とする構成とし、

構成12から19のいずれかの態様として、

(構成20) 接着層のポリシロキサンを含有する樹脂に含まれるポリシロキサンが、炭素数1～5のアルコキシ基を有するシリコンアルコキシドの加水分解物あるいは該加水分解物から生成されるものであることを特徴とする構成とし、

構成12から19のいずれかの態様として、

(構成21) 接着層のコロイダルシリカを含有する樹脂に含まれるコロイダルシリカの粒子径が、10nm以下であることを特徴とする構成とし、

構成12から20のいずれかの態様として、

(構成22) 接着層が、ポリシロキサンを含有するシリコン変性樹脂であることを特徴とする構成とし、

構成12から19および21のいずれかの態様として、

(構成23) 接着層が、コロイダルシリカを含有するシリコン変性樹脂であることを特徴とする構成とし、

構成12から23のいずれかの態様として、

(構成24) 接着層の厚さが、0.1μm～20μmであることを特徴とする構成とし、

構成12から24のいずれかの態様として、

(構成25) 光触媒層の厚さが、0.1μm～20μmであることを特徴とする構成とし、

構成 1 2 から 2 5 のいずれかの態様として、

(構成 2 6) 接着層と光触媒層とを合わせた波長 5 5 0 n m の全光線透過率が、7 0 % 以上であることを特徴とする構成とし、

構成 1 2 から 2 6 のいずれかの態様として、

(構成 2 7) 紫外線強度  $3 \text{ mW} / \text{cm}^2$  のブラックライトの光を、温度  $40^\circ\text{C}$ 、相対湿度 9 0 % の下で 5 0 0 時間照射した後での J I S K 5 4 0 0 に規定された碁盤目テープ法による付着性が、評価点数 6 点以上であることを特徴とする構成とし、

構成 1 2 から 2 7 のいずれかの態様として、

(構成 2 8) 担体形状が、粒状、フィルム状、板状、管状、繊維状、網状であることを特徴とする構成とし、

構成 1 2 から 2 8 のいずれかの態様として、

(構成 2 9) 担体材料が有機高分子もしくは金属であることを特徴とする構成とした。

以上のような構成を有する本発明のコーティング剤を使用した光触媒担持構造体は、紫外線強度  $3 \text{ mW} / \text{cm}^2$  のブラックライトの光を、温度  $40^\circ\text{C}$ 、相対湿度 9 0 % のもとで 5 0 0 時間照射した後でも、J I S K 5 4 0 0 の碁盤目テープ法による付着性が、評価点数 6 点以上を維持するような高い接着性を示し、また、サンシャインウェザーメーターによる促進耐候性試験において、試験時間 5 0 0 時間後でも、J I S K 5 4 0 0 の碁盤目テープ法による付着性が、評価点数 6 点以上を維持するような優れた耐候性を示す。更に、5 重量%の炭酸ナトリウム水溶液に 2 4 時間浸漬した後の J I S K 5 4 0 0 に規定された耐アルカリ性試験に合格するものであり、しかも何れの試料においても高い光触媒活性を示すことから、種々の用途に対して十分なその特性を発揮し得るものである。

本発明に係る光触媒コーティング剤中の金属の酸化物もしくは水酸化物のゾルは、乾燥後に光触媒を基材に固着し接着させる効果を有する。また、この金属の酸化物もしくは水酸化物のゾルは乾燥後には多孔質体となることから、得られる光触媒構造体に吸着性を付与し、光触媒活性を高める効果も有する。この金属の酸化物もしくは水酸化物のゾルの光触媒コーティング剤中の含有量は、固形分と

して0.5～10重量％が好ましい。0.5重量％未満では、基材との接着が不十分となり、10重量％を超えると、光触媒活性が不十分となる。また、金属の酸化物もしくは水酸化物のゾルの150℃で乾燥した時の比表面積は好ましくは50 m<sup>2</sup> / g以上、更に好ましくは100 m<sup>2</sup> / g以上であると接着性はより強固になり触媒活性も向上する。

金属の酸化物もしくは水酸化物の金属成分としては、珪素、アルミニウム、ニオブウム、タンタラムの中から選ばれた1種または2種以上の金属が好ましい。具体的には、珪素、アルミニウム、ニオブウム、珪素-アルミニウム、珪素-ニオブウム、珪素-タンタラム、珪素-アルミニウム-ニオブウム、珪素-アルミニウム-タンタラムなどの組み合わせが好ましい。更に、炭素数1～5のシリコンアルコキシドおよび／または、該シリコンアルコキシドの重縮合反応生成物、加水分解により重縮合させたポリメトキシシロキサンやポリエトキシシロキサンなどの溶液もしくは分散液を不揮発分として0.1～5重量％含むコーティング剤組成物も、より好ましく使用することができる。これらのものを使用した場合には、得られる光触媒膜は透明性、均質性、硬度に優れたものとすることができる。

また、金属の酸化物もしくは水酸化物のゾルの金属成分として、珪素、アルミニウム、ニオブウム、タンタラムの中から選ばれた1種または2種以上の金属からなる酸化物もしくは水酸化物のゾルと、ジルコニウムまたは錫の化合物とを、混合して使用することもできる。これらを含む該コーティング剤を使用して成膜した光触媒薄膜は、5重量％の炭酸ナトリウム水溶液に24時間浸漬した後の付着性が高められている。これらの酸化物もしくは水酸化物のゾルの150℃で乾燥した時の比表面積が50 m<sup>2</sup> / g以上、より好ましくは100 m<sup>2</sup> / g以上であると、接着性が高く、触媒活性も向上し、アルカリ水溶液に浸漬した後でも優れた接着性を有する薄膜が得られる。実際の使用に当たっては、ゾルを混合して得られる混合ゾルでも、共沈法などの方法で作られる複合酸化物ゾルを使用しても良い。光触媒との複合化には、ゾルの状態で均一混合するか、もしくは、ゾルを調製する前の原料の段階で混合するのが望ましい。

ゾルを調製する方法には、金属塩を加水分解する方法、中和分解する方法、イ

オン交換する方法、金属アルコキシドを加水分解する方法等があるが、ゾルの中に光触媒粉末が均一に分散された状態で得られるものであればいずれの方法も使用可能である。但し、ゾル中に多量の不純物が存在すると、光触媒の接着性や触媒活性に悪影響を与えるので、不純物の少ないゾルの方が好ましい。

光触媒コーティング剤中に添加するジルコニウムまたは錫の化合物としては、式(1)



(式中、M、x、L、yは前記と同一の意味を表す。)で表される化合物の1種または2種以上の混合物からなるものが好ましく使用できる。

式(1)で表される化合物の具体例としては、酸化ジルコニウム、オキシ硝酸ジルコニウム、オキシ塩化ジルコニウム、水和酸化ジルコニウム、オキシ水酸化ジルコニウム、水和オキシ硝酸ジルコニウム、水和オキシ塩化ジルコニウム、炭酸ジルコニウム、蔞酸ジルコニウム、酢酸ジルコニウム、ジルコニウムテトライソプロポキシド、ジルコニウムテトラブトキシド、ジルコニウムジブトキシドアセチルアセトナート、ジルコニウムジブトキシドラクテート、ジルコニウムテトラブトキシドの加水分解生成物、ジルコニウムテトライソプロポキシドの加水分解生成物、酸化錫、水和酸化錫、水酸化錫、酢酸錫、蔞酸錫、錫テトラメトキシド、錫テトラエトキシド、錫テトライソプロポキシド、錫テトラブトキシド、錫ジブトキシドアセチルアセトナート、錫テトラブトキシドの加水分解生成物、錫テトライソプロポキシドの加水分解生成物などを挙げることができる。

この光触媒コーティング剤中に添加するジルコニウムまたは錫の化合物としては、酸化物、水和酸化物、オキシ硝酸塩、水和オキシ硝酸塩、炭素数1～4のアルコキシド、該アルコキシドの加水分解生成物からなる群から選ばれた1種または2種以上の化合物がより好ましく使用でき、目的とする耐アルカリ性が一層優れた光触媒担持体を得られるコーティング剤とすることができる。これらの化合物の光触媒コーティング剤への添加方法としては、光触媒と共に使用する金属の酸化物や水酸化物のゾルや溶液と混合して添加する方法、光触媒を形成させるためのゾルや溶液と混合して添加する方法、その他光触媒コーティング剤中に均一に添加できる方法であればいずれの方法も採用できる。

このジルコニウムまたは錫の化合物が有機炭素成分を含有する場合は、光触媒作用による酸化分解を受けるものの、光触媒コーティング剤中での含有量は金属酸化物に換算して3重量%以下なので含有有機炭素分は少量である。従って、屋外等での紫外線照射によりそうした分解性の有機炭素成分は分解揮散してしまうため実用上問題とはならない。しかし、ジルコニウムまたは錫の化合物が光触媒コーティング剤中に金属酸化物に換算して3重量%以上含まれている場合は、光触媒である酸化チタンの表面が被覆されて光触媒活性が著しく低下したり、含有する分解性の成分の酸化分解が終了するまで目的とする光触媒効果は得られないといった問題が生ずる。一方、光触媒コーティング剤中に金属酸化物に換算して0.02重量%以下の添加では、得られる光触媒担持体の耐アルカリ性が不十分なので、0.02重量%以上の添加が望ましい。

更に、このジルコニウムまたは錫の化合物の光触媒コーティング剤中での含有量が、金属酸化物に換算して0.02～1重量%であると、光触媒の透明性が向上し、ヘイズ率も実施例に示すように5%以下となるため好ましい。

また、光触媒コーティング剤中にシリコン変性樹脂あるいはシランカップリング剤を光触媒コーティング剤全体に対して、0.1～5重量%加えることによっても、成膜後の光触媒担持体の高い触媒活性を維持したまま、光触媒膜の密着性、光触媒コーティング剤の安定性、特に長期保存性などに優れた特性のものが得られる。

シリコン変性樹脂としては、通常市販されているシリコン-アクリル系やシリコン-エポキシ系のものが使用可能であり、溶剤に溶解したものでもエマルジョンとなって水中に分散しているものでもいずれも使用可能である。また、シランカップリング剤としては、一般式： $\text{R-Si}(\text{X})_3$ や $(\text{R})_2\text{Si}(\text{X})_2$ など（但し、Rは有機性官能基を、Xは塩素原子またはアルコキシ基を示す。）で示されるものが使用可能である。式中、Rとしては、メチル基、エチル基、ビニル基、 $\gamma$ -グリシドキシプロピル基、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピル基、 $\gamma$ -(2-アミノエチル)アミノプロピル基、 $\gamma$ -クロロプロピル基、 $\gamma$ -メルカプトプロピル基、 $\gamma$ -アミノプロピル基、 $\gamma$ -アクリロキシプロピル基などがあり、Xとしては塩素原子以外にメトキシ基、エトキシ基、 $\beta$ -メトキシエトキシ基などのC<sub>1</sub>～

C<sub>5</sub> のアルコキシ基のものがいずれも使用可能である。

シリコン変性樹脂あるいはシランカップリング剤の添加量は、固形分として光触媒コーティング剤中に 0.1～5 重量%加えることが望ましい。0.1 重量%未満では沸騰水試験後の付着性を高める効果が弱く、5 重量%より多量の添加では光触媒活性の低下が生じる。シリコン変性樹脂あるいはシランカップリング剤の添加方法としては、光触媒ゾルの液中へ添加する方法や、光触媒とともに添加する金属の酸化物もしくは水酸化物のゾル液中へ添加する方法など種々の方法が可能である。特に、エマルジョンタイプのシリコン変性樹脂を前記のゾル液中へ添加することにより、光触媒活性を殆ど低下させることなく光触媒の付着性を高めることができるので好ましい。また、架橋剤などの添加物が含まれていても何等問題はない。

本発明に使用される光触媒は、粉末状、ゾル状、溶液状など、光触媒コーティング剤の乾燥温度で乾燥した時に、基材と固着して光触媒活性を示すものであればいずれも使用可能である。ゾル状の光触媒を使用した場合には、粒子径が 5～40 nm、好ましくは 5～10 nm のものを使用すると、光触媒の透明性が向上し、直線透過率が高くなるため、透明性を要求されるガラス基板やプラスチック成形体に塗布する場合に特に好ましい。また、下地の担体に色や模様が印刷されたもの場合には、こうした透明な光触媒を塗布すると下地の色や柄を損なうことがないので好ましい。

本発明に係わる光触媒コーティング剤に使用できる光触媒としては、TiO<sub>2</sub>、ZnO、SrTiO<sub>3</sub>、CdS、GaP、InP、GaAs、BaTiO<sub>3</sub>、K<sub>2</sub>NbO<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、WO<sub>3</sub>、SnO<sub>2</sub>、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、NiO、Cu<sub>2</sub>O、SiC、SiO<sub>2</sub>、MoS<sub>2</sub>、InPb、RuO<sub>2</sub>、CeO<sub>2</sub>、などおよび、これらの光触媒に Pt、Rh、RuO<sub>2</sub>、Nb、Cu、Sn、Ni、Fe などの金属及びそれらの金属の酸化物を添加したものなどが使用できる。これらのうち、触媒活性、安定性、コストなどの点から酸化チタンを主成分とする光触媒が最も適している。

この光触媒をコーティング剤中へ均一に分散させ、塗布後の付着性を高めるためには、結晶粒子径が 5～40 nm である水分散性のゾルであることが望ましい

。光触媒コーティング剤中の光触媒の含有量は、該コーティング剤に対して固形分として、0.5重量%以上10重量%以下が好ましい。0.5重量%以下の添加量では光触媒活性が低く、添加量が多量なほど触媒活性は高くなるものの、接着性の点から10重量%以下が好ましい。

光触媒コーティング剤に使用する溶媒としては、水の単独使用も可能であるが、下地基材への濡れ性や乾燥速度を上げるために、アルコールが添加されていても良い。アルコールの添加量としては、多すぎると酸化チタンや金属酸化物などのゾルの分散性が低下して沈澱が生じ易くなるので好ましくない。具体的には、水/アルコールの重量比率で、100/0～20/80の範囲にあるものが好ましく使用でき、塗布方法、下地基材の材質、乾燥温度などによって適宜混合比率を選択するのが望ましい。アルコールを使用する場合の種類としては、水と任意の割合で混合可能なメタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノールの単独もしくは混合物が好ましく使用できる。

この光触媒コーティング剤には、更に含有成分の分散性や安定性の向上と塗布時の均一成膜を目的として、コーティング剤に対して0.0001～1重量%の界面活性剤を添加することが望ましい。界面活性剤の添加量は、使用する界面活性剤の種類によっても大きく異なるが、0.0001重量%以下の添加では分散性や安定性向上の効果に乏しく塗膜にムラが生じたりコーティング剤に沈澱が生じ易くなる。一方、1重量%以上の添加では界面活性剤の添加量が多すぎて、触媒活性が大きく低下したり、耐アルカリ性が低下する。使用できる界面活性剤の種類としては、市販されている種々のものが使用可能であるが、非イオン系のポリオキシエチレン系、ポリオキシプロピレン系、グリコールエステル系、グリセリンエステル系、脂肪族のアミンやアミド系などの金属イオンを含まないもの、またはフッ素系の界面活性剤が好ましく使用できる。

本発明における耐久性の優れた光触媒担持構造体は、前記光触媒コーティング剤組成物を塗布、乾燥して得られる光触媒層と担体との間に接着層を設けた構造を有している。光触媒層と担体との間に設けた接着層は、下地の担体を光触媒作用による劣化から保護する作用と光触媒層を担体に強固に接着させる作用を有しており、また接着層自身が光触媒作用による劣化を受けにくいという特徴を有し

ている。

接着層の材質としては、シリコン含有量2～60重量%のアクリル-シリコン樹脂、エポキシ-シリコン樹脂、ポリエステル-シリコン樹脂等のシリコン変性樹脂、ポリシロキサンを3～60重量%含有する樹脂、もしくは、コロイダルシリカを5～40重量%含有する樹脂を使用することができる。これらの樹脂は光触媒を強固に接着し、担体を光触媒から保護するのに適当である。シリコン含有量が2重量%未満のアクリル-シリコン樹脂等のシリコン変性樹脂、ポリシロキサン含有量が3重量%未満の樹脂、もしくは、コロイダルシリカ含有量が5重量%未満の樹脂では、光触媒層との接着が悪くなり、また、接着層が光触媒により劣化し、光触媒層が剝離し易くなる。シリコン含有量60重量%を超えるアクリル-シリコン樹脂等のシリコン変性樹脂では、接着層と担体との接着性が悪く、また、接着層の硬度が小さくなるために耐摩耗性が悪くなる。ポリシロキサン含有量が60重量%を超える樹脂、もしくは、コロイダルシリカ含有量が40重量%を超える樹脂では、接着層が多孔質となったり、担体と接着層との間の接着性が悪くなったりして、共に光触媒は担体より剝離し易くなる。

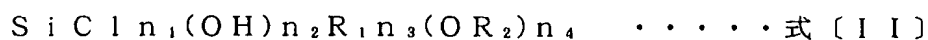
また、接着層樹脂が、アクリル-シリコン樹脂、エポキシ-シリコン樹脂、またはポリエステル-シリコン樹脂等のシリコン変性樹脂である場合、シリコンの樹脂への導入方法は、エステル交換反応、シリコンマクロマーや反応性シリコンモノマーを用いたグラフト反応、ヒドロシリル化反応、ブロック共重合法等種々あるが、どのような方法で得られたものも使用できる。また、シリコンを導入する樹脂としては、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、ウレタン樹脂等を例示することができる。これらの内、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂が、成膜性、強靱性、担体との密着性の点で最も優れている。これらの樹脂は、溶剤に溶けたタイプであってもエマルジョンタイプであってもどちらでも使用できる。架橋剤などの添加物が含まれていても何等問題はない。

接着層樹脂がポリシロキサンを含有する場合、そのポリシロキサンが炭素数1～5のアルコキシ基を有するシリコンアルコキシドの加水分解物あるいは該加水分解物から生成した物であるときに、接着性及び耐久性がより向上した担持構造



体が得られる。シリコンアルコキシドのアルコキシ基の炭素数が6を超えると、高価であり、しかも、加水分解速度が非常に遅いので、樹脂中で硬化させるのが困難になり、接着性や耐久性が悪くなる。部分的に塩素を含んだシリコンアルコキシドを加水分解したポリシロキサンを使用することもできるが、塩素を多量に含有したポリシロキサンを使用すると、不純物の塩素イオンにより、担体が腐食したり、接着性を悪くする。

好ましく使用できるポリシロキサンとして、式〔I I〕で表される化合物が挙げられる。



ここで、 $\text{R}_1$  はメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、s-ブチル、t-ブチル、ヘキシル、オクチル、アミノメチル、アミノエチル、カルボキシメチル、カルボキシエチル、クロロメチル、クロロエチル、クロロプロピル基等の（アミノ基、カルボキシル基、または塩素原子で置換されていてもよい）炭素数1～8のアルキル基を表し、 $\text{R}_2$  は、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、s-ブチル、t-ブチル、ヘキシル基等の炭素数1～8のアルキル基、若しくはメトキシメチル、エトキシメチル、プロポキシメチル、イソプロポキシメチル、ブトキシメチル、メトキシエチル、エトキシエチル、プロポキシエチル、メトキシプロピル、メトキシブチル基等のアルコキシ基で置換された炭素数1～8のアルキル基を表す。また、 $n_1$ 、 $n_2$  及び  $n_3$  は0、1または2を表し、 $n_4$  は2から4の整数を表し、かつ  $n_1 + n_2 + n_3 + n_4 = 4$  である。

式〔I I〕で表されるシリコンアルコキシドの好ましい具体例としては、

$\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_5\text{H}_{11})_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_6\text{H}_{13})_4$ 、 $\text{SiCH}_3(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{SiCH}_3(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{SiCH}_3(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ 、 $\text{SiCH}_3(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ 、 $\text{SiCH}_3(\text{OC}_5\text{H}_{11})_3$ 、 $\text{SiCH}_3(\text{OC}_6\text{H}_{13})_3$ 、 $\text{SiCl}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{SiCl}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{SiCl}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ 、 $\text{SiCl}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ 、 $\text{SiCl}(\text{OC}_5\text{H}_{11})_3$ 、 $\text{SiCl}(\text{OC}_6\text{H}_{13})_3$ 、 $\text{SiCl}(\text{OH})(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{SiCl}(\text{OH})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 、 $\text{SiCl}(\text{OH})(\text{OC}_3\text{H}_7)_2$ 、 $\text{SiCl}(\text{OH})(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$ 、 $\text{SiCl}_2(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{SiCl}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$  等を挙げることができる。

ポリシロキサン樹脂への導入方法としては、シリコンアルコキシドモノマーの状態では樹脂溶液へ混合し、接着層形成時に空気中の水分で加水分解させる方法、前もって、シリコンアルコキシドを部分加水分解した物を樹脂と混合し、更に、接着層形成時に空気中の水分で加水分解する方法等種々あるが、樹脂と均一に混合できる方法なら、どのような方法の物でも良い。また、シリコンアルコキシドの加水分解速度を変えるために、酸や塩基触媒を少量添加しても構わない。ポリシロキサン樹脂への添加量は、担体に光触媒層を強固に接着させるためには3～60重量%が好ましいが、耐アルカリ性の向上のためには3～40重量%が特に好ましい。ポリシロキサンを導入させる樹脂としては、アクリル樹脂、アクリル-シリコン樹脂、エポキシ-シリコン樹脂、ポリエステル-シリコン樹脂、シリコン変性樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、アルキド樹脂等どのような物でも使用できるが、アクリル-シリコン樹脂、エポキシ-シリコン樹脂、ポリエステル-シリコン樹脂、またはそれらの混合樹脂を含むシリコン変性樹脂が耐久性や耐アルカリ性の点で最も優れている。

接着層がコロイダルシリカを含有する樹脂の場合、そのコロイダルシリカの粒子径は10nm以下が好ましい。10nm以上になると、接着層中の樹脂は光触媒により劣化し易くなるばかりか、光触媒層と接着層との接着も悪くなる。このコロイダルシリカを樹脂に導入する方法としては、樹脂溶液とコロイダルシリカ溶液を混合後、塗布・乾燥して保護膜を形成する方法が最も簡便である。その他、コロイダルシリカを分散した状態で、樹脂を重合し、合成したものを使用することもできる。また、シランカップリング剤でコロイダルシリカを処理して用いることもできる。

コロイダルシリカ樹脂への添加量は、担体に光触媒層を強固に接着させるためには5～40重量%が好ましいが、耐アルカリ性の向上のためには5～20重量%が特に好ましい。コロイダルシリカを導入させる樹脂としては、アクリル樹脂、アクリル-シリコン樹脂、エポキシ-シリコン樹脂、シリコン変性樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、アルキド樹脂等どのような物でも使用できるが、アクリル-シリコン樹脂、エポキシ-シリコン樹脂、ポリエス

テルーシリコン樹脂を含むシリコン変性樹脂が耐久性や耐アルカリ性の点で最も優れている。コロイダルシリカは、珪酸ナトリウム水溶液を陽イオン交換することにより得られるシリカゾルであっても、シリコンアルコキシドを加水分解して得られるシリカゾルであっても、どのようなものでも使用することができる。

接着層に使用する樹脂が、コロイダルシリカを含有する樹脂若しくはポリシロキサンを含有する樹脂の場合、そのコロイダルシリカやポリシロキサンの粒子径は10 nm以下が望ましい。コロイダルシリカやポリシロキサンの粒子径が10 nmを越えるものであると、分散性が悪くなり、接着層の透光性が低下するため接着層と光触媒層の合計の波長550 nmの全光線透過率は70%以下となる場合が生ずる。

接着層樹脂には、光触媒作用による劣化を抑える目的で、光安定化剤及び／又は紫外線吸収剤等を混合することができる。使用することができる光安定化剤としては、ヒンダードアミン系が良いが、その他の物でも使用可能である。紫外線吸収剤としてはトリアゾール系などが使用できる。添加量は、樹脂に対して、0.005 wt%以上10 wt%以下、好ましくは0.01 wt%以上5 wt%以下である。また、接着層上をシラン系もしくはチタン系カップリング剤で処理すると光触媒層との接着性が向上する場合がある。

接着層を担体に担持する方法としては、樹脂溶液を印刷法、シート成形法、スプレー吹き付け法、ディップコーティング法、スピンコーティング法等でコート、乾燥する方法を例示することができる。乾燥温度は、溶媒や樹脂の種類によっても異なるが、一般的に50℃以上300℃以下が好ましい。接着層の厚さは、光触媒層との良好な接着を得る目的のためには0.1 μm以上20 μm以下が望ましい。接着層の厚みが0.1 μm以下であると、光触媒層を強固に接着させる働きが弱くなる。一方、厚みが20 μm以上の場合には特に問題はないものの、実際の塗布加工を考慮すると20 μm以上にするメリットは少ない。

本発明の光触媒コーティング剤を、前記のようにして接着層を担持させた担体上へ塗布して光触媒膜を形成するには、ディップ法、バーコート法、スプレー吹き付け法、スクリーン印刷法、グラビア印刷法、ロールコート法、転写印刷法、ドクターブレード法、刷毛塗り法、スピンコート法、などの通常のコート方法で

塗布する。光触媒コーティング剤塗布時の乾燥温度としては、担体材質によっても異なるが、 $50^{\circ}\text{C}$ 以上 $300^{\circ}\text{C}$ 以下が好ましい。

本発明の光触媒コーティング剤を使用して得られる光触媒塗布膜の厚みは厚い方が光触媒活性は高くなるが、 $5\mu\text{m}$ 以上になるとほとんど変化はない。厚みが薄い方が透光性を示し、触媒層が目立たなくなるので好ましいが、厚さが、 $0.1\mu\text{m}$ 未満になると光触媒が利用している紫外線をも透過してしまうために、高い活性は望めなくなる。従って、光触媒層の厚さを $0.1\mu\text{m}$ 以上 $5\mu\text{m}$ 以下にし、しかも、結晶粒子径が $40\text{nm}$ 以下の光触媒粒子および比表面積 $100\text{m}^2/\text{g}$ 以上の金属の酸化物もしくは水酸化物のゲルを用いると、波長 $550\text{nm}$ の全光線透過率が $70\%$ 以上の光触媒層が得られる。波長 $550\text{nm}$ の全光線透過率が $70\%$ 以上になるように担持した構造体は、透明な担体を使用する場合には透過した可視光線を照明として利用でき、また、担体が不透明な場合でも、担体上の柄を損なう事がないので装飾性の上でも有用となる。

担体の形状としては、粒状、フィルム状、板状、管状、繊維状、網状等どのような複雑な形状にでも、この光触媒コーティング剤を使用して光触媒膜を設けることができる。本発明による光触媒コーティング剤は、単独では基材によっては接着性に劣る場合があるので、基材と光触媒層との間に接着層を設けることができる。接着層を設けることにより、優れた密着性と高い光触媒活性を兼ね備え、かつ屋外環境で使用しても耐久性に優れた光触媒担持構造体とすることができる。特に、ポリエステル、ポリウレタン、アクリル、ナイロン、塩ビなどの各種の汎用プラスチック基材には、シリコン変性樹脂、ポリシロキサンを含有する樹脂、コロイダルシリカを含有する樹脂等を、光触媒と担体との間に接着層として塗布することにより、優れた密着性と高い光触媒活性を兼ね備えた光触媒担持構造体とすることができる。

また、本発明による光触媒コーティング剤を利用して基材に強固に担持することができる基材の大きさは $10\mu\text{m}$ 以上が好ましい。また、担持する時に熱をかけられない有機高分子体、熱や水などで酸化腐食し易い金属などにも、この光触媒コーティング剤により光触媒を設けた構造体は得られる。光触媒層と担体との密着性を良くするために、表面をコロナ放電処理やプライマー処理等をした担体

を用いることもできる。

本発明の光触媒コーティング剤および該コーティング剤を使用して得られる本発明の光触媒構造体は、建築用内装・外装塗料、建築物のモルタル外壁、アルミサッシ、網戸網、アルミ外装パネル、壁紙、窓ガラス、輸送体用窓ガラス、ブラインド、カーテン、カーペット、屋内・屋外照明器具、屋内・屋外照明灯、道路灯、トンネル灯、高速道路遮音壁、ガードレール、道路標識、交通標識、交通信号灯、標識灯、道路分離帯用コーン、反射テープ用粘着シート、道路反射鏡、燈台灯、蛍光灯、ブラックライト、キセノンランプ、ケミカルランプ、船底・漁網防汚塗料、水処理用充填剤、農ビフィルム、防草シート、飛散防止ガラスフィルム、各種カード、包装用パック、包装用フィルム等の汚れが付着し易い表面に、防汚、抗菌、付着汚れの分解、清掃回数の低減を目的とした使用に好適であり、特に高温高湿や屋外の環境下でも使用可能な光触媒担持体を提供できるものである。

発明を実施するための最良の形態：

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

#### 1) 光触媒活性の評価法

大きさ70mm×70mmの光触媒を担持した試料を、容積4リットルのパイレックス製ガラス容器中に設置した。この容器中に空気とアルデヒドの混合ガスを、アルデヒド濃度が500ppmになるように加えた。担持試料に紫外線強度2mW/cm<sup>2</sup>のブラックライト(FL 15BL-B 松下電器(株)製)の光を2時間照射後、容器内部のアルデヒドガス濃度をガスクロマトグラフにより測定し、その減少量より光触媒活性を評価した。評価基準は下記の通りである。

2時間照射後のアルデヒドガス濃度	評価
50ppm以下	A
50～200ppm	B
200～300ppm	C
300～450ppm	D
450ppm以上	E

#### 2) 付着性評価法

J I S K 5 4 0 0 に規定する碁盤目テープ法試験により、付着性の評価を行った。切り傷の間隔を 2 m m とし、ます目の数を 2 5 コとした。評価点数は、J I S K 5 4 0 0 に記載の基準で行った。

### 3) 耐アルカリ性試験法

大きさ 7 0 m m × 1 5 0 m m の光触媒を担持した試料表面の裏面及び表面の端部から 5 m m の周囲を市販のタールエポキシ塗料で塗り包み、所定条件で十分乾燥させた試験片 2 枚を、5 重量%の炭酸ナトリウム水溶液を入れたポリエチレン製ビーカーに下端から 1 2 0 m m まで浸漬し、室温で 2 4 時間放置した。試料を取り出し、付着している炭酸ナトリウム水溶液を蒸留水で十分洗浄し、脱脂綿で軽く拭き取って 2 時間室温で乾燥させた。炭酸ナトリウム水溶液と接していた箇所について、J I S K 5 4 0 0 に記載の基準で、原状試験片 1 枚と比較して、目視により、試験片 2 枚のいずれにも膨れ、割れ、剥がれ、ピンホール、軟化、を認めず、浸漬溶液の濁りや変色もなく、かつ耐アルカリ試験片の光沢や変色が原状試験片と比較して少ないものを耐アルカリ性合格とした。

### 4) 全光線透過率の測定法

接着層及び光触媒層を担持する前の担体をリファレンスとして、担持した試料の波長 5 5 0 n m の全光線透過率を自記分光光度計（日立製作所製 U - 4 0 0 0 型）で測定した。

### 5) 耐久性評価法

担持した試料にブラックライトで紫外線強度 3 m W / c m <sup>2</sup> の光を、温度 4 0 °C、相対湿度 9 0 % の恒温恒湿槽内で 5 0 0 時間照射後、J I S K 5 4 0 0 に規定の碁盤目テープ法による付着性を測定し、耐久性の評価とした。評価点数は、付着性評価と同じである。

### 6) サンシャインカーボンアークウェザーメーターによる促進耐候性試験法

J I S K 5 4 0 0 に規定されたサンシャインカーボンアークウェザーメーターによる促進耐候性試験を、スガ試験機（株）製 W E L - S U N - H C H 型を使用して行った。試験時間 5 0 0 時間、ブラックパネル温度 6 3 °C、1 2 0 分サイクル、1 8 分間降雨の条件で行い、試料 3 枚を試験後に、膨れ、割れ、はがれ、白化の有無及び表面の変化を、目視により促進耐候性試験にかけない原状試験片と比較し次の評価基準により判定した。

#### < 評価基準 >

A : 試験試料 3 枚ともに全く変化がないもの

B : 試験試料 3 枚の内の 1 ~ 2 枚に僅かに変化の認められるもの

C : 試験試料 3 枚ともに僅かでも変化が認められるもの、もしくは 1 ~ 2 枚に明らかに大きな変化が認められるもの

また、促進耐候性試験の前後における、碁盤目テープ試験法による付着性試験を J I S K 5 4 0 0 に規定された方法に準拠して、碁盤目の間隔を 2 m m として行った。

#### 7) 鉛筆硬度測定法

J I S K 5 4 0 0 に規定された鉛筆硬度を、ヨシミツ精機製 (C 2 2 1 A 型) 鉛筆硬度試験機を使用して、荷重 1 k g、傷跡の観察は肉眼で行った。

#### 9) 抗菌性評価試験方法

5 c m 角に切りだした試料を 8 0 % エタノールで消毒し、1 5 0 °C で乾燥して滅菌後、予め前培養と希釈を行って菌濃度を 1 0 5 個 / m l に調節しておいた大腸菌の菌液を 0 . 2 m l 試料面に滴下しインキュベーター内にセットした。ブラックライト (1 5 W × 2 本、光源との距離 1 0 c m) の光を照射したもの、蛍光灯 (1 5 W × 2 本、光源との距離 1 0 c m) の光を照射したもの、光照射を全く行わなかったもの、の 3 種の光照射条件で各々 4 個の試料をセットした。所定時間後 (1、2、3、4 時間後) に試料を取り出し、滅菌生理食塩水に浸した滅菌ガーゼで試料上の菌液を拭き取った。拭き取った滅菌ガーゼを 1 0 m l の滅菌生理食塩水に入れ十分攪拌し、この上澄み菌液をオートクレーブ滅菌した 9 5 m m φ のシャーレ寒天培地に植え付け、3 6 °C 2 4 H r 培養後大腸菌のコロニー数を計数した。大腸菌の菌液を滴下してインキュベーターに入れるまでの操作を全く同様にした試料を同一の方法により処理して大腸菌のコロニー数を計数して、その数値を基準にして暗黒時、ブラックライト照射時、蛍光灯照射時の各試料の所定時間後における生存率を算出した。

#### < 実施例 >

担体の材料として、次のものを用いた。

- (T A) プライマー処理ポリエステル製フィルム
- (T B) ソーダライム製ガラス板
- (T C) 硬質塩化ビニル製シート
- (T D) 透明アクリル板
- (T E) アルミ板

接着層中に含有するポリシロキサンは、次のものを使用した。

(P S - 1) 信越化学製シリコンテトラメトキシドモノマー

(P S - 2) コルコート製ポリメトキシシロキサン商品名メチルシリケート 5 1

(P S - 3) コルコート製ポリエトキシシロキサン商品名エチルシリケート 4 0

接着層中に含有するコロイダルシリカとして、次のものを使用した。

(K S - 1) 触媒化成 (株) 製商品名カタロイド S I - 3 5 0、粒子径 7 - 9 n m

(K S - 2) 日産化学 (株) 製商品名スノーテックス S T - X S、粒子径 4 - 6 n m

ポリシロキサンもしくはコロイダルシリカを導入する樹脂溶液としては次のものを使用した。尚、シリコン含有量は樹脂固形分中の S i O<sub>2</sub> に換算して表示した。

(J - 1) シリコン含有量 3 重量%のアクリル-シリコン樹脂キシレン溶液

(J - 2) シリコン含有量 1 0 重量%のアクリル-シリコン樹脂のキシレンイソプロパノール溶液

(J - 3) シリコン含有量 3 重量%のアクリル-シリコンエマルジョン樹脂水溶液

(J - 4) シリコン含有量 1 0 重量%のアクリル-シリコンエマルジョン樹脂水溶液

(J - 5) シリコン含有量 3 重量%のエポキシ-シリコン樹脂メチルエチルケトン溶液

(J - 6) シリコン含有量 3 重量%のポリエステル-シリコン樹脂酢酸エチル溶液

(J - 7) アクリルエマルジョン樹脂水溶液

ポリシロキサンもしくはコロイダルシリカを樹脂溶液と混合、濃度調製し、接着層形成用溶液を得た。接着層は、厚さが 2  $\mu$  m 以下の時や担体形状が平板以外の時はディッピング法で、担体が平板で厚さが 2  $\mu$  m 以上の場合には、ベーカーアプリケーションにより形成した。なお、接着層の乾燥は、担体の材質が、(T C)、(T D) の場合 8 0  $^{\circ}$  C で、それ以外は 1 2 0  $^{\circ}$  C で行った。



光触媒は次のものを使用した。

(C-1) 酸化チタン微粒子 (日本アエロジル社製商品名 P-25、結晶粒子径 27 nm)

(C-2) 硝酸酸性酸化チタンゾル (結晶粒子径 8 nm)

光触媒と共に担持する光触媒固着剤としての金属の酸化物もしくは水酸化物のゾル、及び耐久性特に耐アルカリ性付与剤としてのジルコニウムまたは錫の化合物には次のゾル溶液、または化合物液を使用した。

(Z-1) シリカゾル 触媒化成製商品名カタロイド S1-30、150℃乾燥後の比表面積  $180 \text{ m}^2 / \text{g}$

(Z-2) アルミナゾル 日産化学製 アルミナゾル-200、150℃乾燥後の比表面積  $400 \text{ m}^2 / \text{g}$

(Z-3) 酸化ニオブゾル CBMM社製彦酸ニオブ水溶液を10%アンモニア水で中和し、150℃で乾燥後稀硝酸水溶液で解膠したもの。解膠品を150℃で乾燥したものの比表面積は  $60 \text{ m}^2 / \text{g}$

(Z-4) ジルコニアゾル 日本曹達製ジルコニウムテトラブトキシド (TBZR) をエタノール中で加水分解し、150℃で乾燥後200℃~350℃で加熱処理した後、稀硝酸水溶液で解膠したもの、150℃乾燥品の比表面積は  $50 \sim 100 \text{ m}^2 / \text{g}$

(Z-5) 酸化スズゾル 塩化スズ (和光純薬製) の1%水溶液を1N水酸化ナトリウム水溶液で中和して生成した沈澱をデカンテーションで分離し、イオン交換水による洗浄を繰り返した後乾燥し、超音波分散装置で再度イオン交換水中に分散させた後、一昼夜静置して上澄液を分取して固形分含有量1%の酸化スズゾル液を得た。このゾル液の150℃で乾燥後の比表面積は  $80 \sim 120 \text{ m}^2 / \text{g}$

(Z-6) オキシ硝酸ジルコニウム-1 日本曹達製ジルコニウムテトラブトキシド (TBZR) の10%エタノール溶液をジルコニウム原子の2倍モルの硝酸イオンを有する61%硝酸を添加し、該溶液の1/2量の水を添加して加水分解を完結させた後、有機分を減圧留去しオキシ硝酸ジルコニウム液として使用した。

(Z-7) オキシ硝酸ジルコニウム-2 和光純薬製試薬特級オキシ硝酸ジルコニウム6水和物を水に溶解し10%水溶液とした後、12時間加熱して1/2量の水を常圧で留去した液を等量の水で希釈し、オキシ硝酸ジルコニウム液として使用した。

シリコンアルコキシドおよびシランカップリング剤として次の溶液を使用した。

(S-1) シリコンテトラエトキシド(信越化学製) 5重量%エタノール溶液

(S-2) シランカップリング剤(日本ユニカー製 A-117)の5重量%エタノール溶液

(S-3) シリコン含有量3重量%のアクリルシリコンエマルジョン樹脂水溶液

#### 実施例 1 ~ 25

前記(C-1)と(C-2)の光触媒、(Z-1)~(Z-3)の光触媒固着剤としての金属酸化物ゾルもしくは水酸化物ゾル、(Z-4)~(Z-7)の耐アルカリ性付与剤としてのジルコニウムまたはスズの化合物液、(S-1)~(S-3)のシリコン化合物を使用して、必要に応じて界面活性剤を添加して、室温下、第1表記載の溶媒中で30分間攪拌混合して、光触媒コーティング剤組成物を得た。

第1表に、各成分の組成を示した。

第 1 表

	光触媒 重量%*1		金属酸化物 水酸化物ゾル		Zr, Sn 化合物 (重量%*1)		シリコンカップ リング剤	界面活 性剤	溶媒 重量比	
	種類	量*2	種類	量*2	種類	量*3	種類 量	量	水	ROH
実施例-1	C-1	3.2	Z-1	3.2	Z-4	1.6	—	0.004	50	50*4
実施例-2	C-1	4	Z-1	3.2	Z-4	0.8	—	0.01	50	50*4
実施例-3	C-1	2.4	Z-1 Z-2	2.4 0.8	Z-4	0.8	—	0.0008	50	50*4
実施例-4	C-1	0.5	Z-1 Z-2	0.4 0.1	Z-5	0.021	—	0.0002	50	50*4
実施例-5	C-1	8	Z-1	6.4	Z-5	1.6	—	0.004	80	20*4
実施例-6	C-1	4	Z-1	2.8	Z-4 Z-5	0.4 0.8	—	0.001	60	40*4
実施例-7	C-1	1.6	Z-1	4	Z-4 Z-5	2 0.4	—	0.004	50	50*4
実施例-8	C-1	0.5	Z-1 Z-2	0.38 0.12	Z-4 Z-5	0.08 0.08	S-2 0.5	0.002	50	50*4
実施例-9	C-2	3.2	Z-1 Z-2	2.4 2	Z-4	0.4	—	0.004	50	50*4
実施例-10	C-2	4	Z-1 Z-2	2.4 0.8	Z-4	0.8	S-1 0.2	0.004	50	50*4
実施例-11	C-2	0.5	Z-1 Z-2	0.8 0.3	Z-4	0.4	—	0.01	80	20*4
実施例-12	C-2	4.8	Z-1 Z-2	2.4 0.8	Z-4	0.4	—	0.1	100	
実施例-13	C-1	0.6	Z-1 Z-2	0.7 0.2	Z-4 Z-5	0.02 0.02	S-1 0.1	0.004	20	80*4
実施例-14	C-1	4	Z-1	3.2	Z-5	0.4	S-2 0.4	0.004	40	60*4
実施例-15	C-1	1.6	Z-1	4.8	Z-4 Z-5	0.8 0.8	—	0.04	30	70*4
実施例-16	C-2	2.4	Z-1 Z-2	2.4 0.4	Z-4	0.8	S-2 2.0	0.008	50	50*4
実施例-17	C-2	1	Z-1	0.5	Z-4	0.17	—	0.0002	50	50*4

\* 1 : すべての成分の量は溶媒100 部に対する添加量(重量%)

\* 2 : 固形分としての含有量

\* 3 : 酸化物に換算した量

\* 4 : エタノール

第 1 表 (続き)

	光触媒 重量%*1		金属酸化物 水酸化物ゾル		Zr, Sn 化合物 (重量%*1)		シリコンカップ リング剤	界面活 性剤	溶媒 重量比	
	種類	量*2	種類	量*2	種類	量*3	種類 量	量	水	ROH
実施例-18	C-2	1.6	Z-1	4.8	Z-4 Z-5	0.8 0.8	—	0.004	50	50*4
実施例-19	C-2	3.2	Z-1	4.4	Z-6	0.4	—	0.004	50	50*5
実施例-20	C-2	4.0	Z-1 Z-3	3.2 0.16	Z-6	0.6	S-1 4	0.004	60	40*6
実施例-21	C-2	1.0	Z-1 Z-3	0.9 0.1	Z-6	0.05	—	0.004	50	50*4
実施例-22	C-2	0.5	Z-1	0.5	Z-7	0.05	—	0.004	80	20*6
実施例-23	C-2	1.0	Z-1 Z-2	1.6 0.2	Z-7	0.1	S-1 0.1	0.004	70	30*7
実施例-24	C-2	4	Z-1	3.36	Z-6 Z-7	0.32 0.32	—	0.004	40	60*5
実施例-25	C-2	4	Z-1	3.8	Z-7	0.2	S-1 0.5	0.004	40	60*4
比較例-1	C-1	0.4	Z-1	0.4	Z-4 Z-5	0.008 0.008	—	0.001	60	40*4
比較例-2	C-1	3.2	Z-1 Z-2	3.2 0.8	—	—	—	0.002	50	50*4
比較例-3	C-1	3.2	Z-1	3.2	Z-4	1.6	—	0.2	20	80*4
比較例-4	C-1	15	Z-1	10	—	—	—	—	50	50*4
比較例-5	C-2	0.3	Z-1	0.3	Z-4	0.01	—	0.004	50	50*4
比較例-6	C-2	4	Z-1	4	Z-4	4	S-1 0.1	0.004	70	30*4
比較例-7	C-2	4	Z-1	4	Z-4	4	—	0.04	70	30*6
比較例-8	C-2	4	Z-1	4	Z-4	1	—	—	10	90*6

\*1~\*4 前ページ参照

\*5 : メタノール

\*6 : イソプロパノール

\*7 : n-プロパノール

## 実施例 26～50

参考例 1～25 に示した接着層コーティング剤組成物を塗布、乾燥したのち、実施例 1～25 に示した光触媒コーティング剤を塗布、乾燥して、光触媒担持構造体 26～50 を得た。

光触媒層は、厚さが  $2\ \mu\text{m}$  以下の時や担体形状が平板以外の場合は、ディッピング法で、担体が平板で厚さが  $2\ \mu\text{m}$  以上の時は、バーコーターで形成した。

第 2 表に担体、接着層、光触媒層の組成と各層の厚みを示した。

第 3 表に接着層コーティング剤の組成を示した。

得られた光触媒担持構造体の光触媒活性、付着性、耐アルカリ性、サンシャインウエザーメーター試験、全光線透過率、ヘイズ率を第 4 表に示した。

第 2 表

実施例	担体	接着層コーティング剤	光触媒コーティング剤	接着層厚み $\mu\text{m}$	光触媒層厚み $\mu\text{m}$
実施例-26	TA	参考例-1	実施例-1	5	3
実施例-27	TB	参考例-2	実施例-2	5	3
実施例-28	TA	参考例-3	実施例-3	3	2
実施例-29	TB	参考例-4	実施例-4	3	0.1
実施例-30	TC	参考例-5	実施例-5	2	2
実施例-31	TB	参考例-6	実施例-6	3	2
実施例-32	TA	参考例-7	実施例-7	2	1
実施例-33	TB	参考例-8	実施例-8	0.3	0.1
実施例-34	TC	参考例-9	実施例-9	3	1

実施例	担体	接着層 コーティング剤	光触媒 コーティング剤	接着層 厚み $\mu\text{m}$	光触媒 層厚み $\mu\text{m}$
実施例-35	TD	参考例-10	実施例-10	3	3
実施例-36	TB	参考例-11	実施例-11	2	0.2
実施例-37	TA	参考例-12	実施例-12	5	3
実施例-38	TA	参考例-13	実施例-13	2	0.2
実施例-39	TB	参考例-14	実施例-14	3	2
実施例-40	TC	参考例-15	実施例-15	3	1
実施例-41	TB	参考例-16	実施例-16	5	5
実施例-42	TD	参考例-17	実施例-17	5	3
実施例-43	TE	参考例-18	実施例-18	5	2
実施例-44	TA	参考例-19	実施例-19	3	1
実施例-45	TA	参考例-20	実施例-20	2	1
実施例-46	TA	参考例-21	実施例-21	3	0.2
実施例-47	TB	参考例-22	実施例-22	0.5	0.1
実施例-48	TB	参考例-23	実施例-23	1	0.5
実施例-49	TB	参考例-24	実施例-24	3	1
*1 実施例-50	TB	—	実施例-25	2	1
比較例-9	TA	—	比較例-1	1	0.1

\*1 : 基材に光触媒コーティング剤を塗布後200℃-30分乾燥した。

実施例	担体	接着層 コーティング剤	光触媒 コーティング剤	接着層 厚み $\mu\text{m}$	光触媒 層厚み $\mu\text{m}$
比較例-10	TB	比較例-①	比較例-2	2	1
比較例-11	TA	比較例-②	比較例-2	3	2
比較例-12	TB	比較例-③	比較例-3	3	2
比較例-13	TC	比較例-④	比較例-4	2	1.8
比較例-14	TC	比較例-④	比較例-5	2	0.1
比較例-15	TC	比較例-④	比較例-6	2	1
比較例-16	TC	比較例-④	比較例-7	2	1
比較例-17	TA	比較例-④	比較例-8	2	1

#### 参考例

前記(J-1)～(J-7)の樹脂液、(PS-1)～(PS-3)のシリコンアルコキシドもしくはポリシロキサン、および(KS-1)または(KS-2)のコロイダルシリカを、室温下、第3表に記載の溶媒中で30分間攪拌混合して接着層コーティング剤組成物を調製した。

第 3 表

	接着層樹脂 重量%*1		ポリシロキサン、コロイダルシリカ (重量%*1)		溶媒		界面活性 剤重量% *1
	種類	量	種類	量	種類	比率	
参考例-1	J-1	10	—	—	キシレン	100	0.05
参考例-2	J-1	10	—	—	キシレン	100	0.01
参考例-3	J-1	9	PS-2	1	キシレン エタノール	50 50	0.03
参考例-4	J-1	7.5	PS-2	2.5	キシレン エタノール	50 50	0.05
参考例-5	J-2	6	PS-2	4	キシレン エタノール イソプロパノール	40 40 20	0.05
参考例-6	J-2	9	PS-3	1	キシレン エタノール イソプロパノール	40 40 20	0.05
参考例-7	J-2	8	PS-3	2	キシレン エタノール イソプロパノール	40 40 20	0.05
参考例-8	J-5	7	PS-2	3	メチルエチルケトン エタノール	50 50	0.05
参考例-9	J-6	5.5	PS-2	4.5	酢酸エチル エタノール	50 50	0.1
参考例-10	J-1	9	PS-2	1	キシレン エタノール	50 50	0.05
参考例-11	J-5	8	PS-2	2	メチルエチルケトン エタノール	50 50	0.005
参考例-12	J-5	7	PS-3	3	メチルエチルケトン エタノール	50 50	0.05
参考例-13	J-3	9	KS-1	1	水	100	0.05
参考例-14	J-3	8	KS-1	2	水	100	0.05
参考例-15	J-3	7	KS-2	3	水	100	0.1
参考例-16	J-4	6	KS-2	4	水	100	0.1
参考例-17	J-7	8	KS-2	2	水	100	0.3

\* 1 : 溶媒に対する不揮発分の添加量

\* 2 : 固形分としての含有量



第 3 表 (続き)

	光触媒 重量% #1		ポリシロキサン、コロイダルシリカ (重量% #1)		溶媒 重量%		界面活性 剤重量% #1
	種類	量 #2	種類	量	種類	比率	添加量
参考例-18	J-4	7	KS-2	3	水	100	0.5
参考例-19	J-1	7	PS-2	3	キシレン 50 エタノール 50		0.01
参考例-20	J-1	7	PS-2	3	キシレン 50 エタノール 50		0.005
参考例-21	J-1	7	PS-2	3	キシレン 50 エタノール 50		0.05
参考例-22	J-1	8	PS-2	2	キシレン 50 エタノール 50		0.05
参考例-23	J-2	8	PS-2	2	キシレン 50 エタノール 50		0.05
参考例-24	J-2	8	PS-2	2	キシレン 50 エタノール 50		0.05
比較例-①	J-1	3	PS-2	7	キシレン 50 エタノール 50		0.05
比較例-②	J-4	5	KS-2	5	水	100	0.05
比較例-③	J-7	9.8	PS-1	0.2	キシレン 50 エタノール 50		0.05
比較例-④	J-1	9	PS-2	1	キシレン 50 エタノール 50		0.05

第 4 表

	光触媒 活性	付着性試験		耐アルカリ 試験 評価	サンシャインウェザーメーカー		全光線 透過率 (%)	鉛筆 硬度
		耐久性 試験前	耐久性 試験後		試験後 表面状態	試験後 付着性		
実施例-26	A	10	8	合格	A	8	78	3H
実施例-27	A	10	8	合格	A	8	76	3H
実施例-28	B	10	8	合格	A	8	74	3H
実施例-29	D	10	10	合格	A	8	84	3H
実施例-30	A	10	8	合格	A	8	78	3H
実施例-31	A	10	10	合格	A	8	78	3H
実施例-32	C	10	10	合格	A	10	88	3H
実施例-33	D	10	8	合格	A	8	92	6H
実施例-34	B	10	8	合格	A	8	82	3H
実施例-35	A	10	8	合格	A	8	86	3H
実施例-36	C	10	10	合格	A	8	85	3H
実施例-37	A	10	8	合格	A	8	80	3H
実施例-38	C	10	10	合格	A	8	92	5H
実施例-39	A	10	10	合格	A	10	87	4H

表 4 表 (続き)

	光触媒 活性	付着性試験		耐アルカリ 試験 評価	サンシャインウェザーメーター		全光線 透過率 (%)	鉛筆 硬度	ヘイズ 率 (%)
		耐久性 試験前	耐久性 試験後		試験後 表面状態	試験後 付着性			
実施例-40	C	10	10	合格	A	8	76	3H	—
実施例-41	A	10	10	合格	A	10	92	6H	—
実施例-42	A	10	6	合格	A	6	76	2H	—
実施例-43	A	10	10	合格	A	8	—*3	4H	—
実施例-44	B	10	10	合格	A	10	80	3H	—
実施例-45	B	10	10	合格	A	10	82	6H	4.6
実施例-46	C	10	10	合格	A	10	86	3H	4.2
実施例-47	D	10	10	合格	A	10	88	3H	2.1
実施例-48	C	10	10	合格	A	10	78	3H	1.6
実施例-49	C	10	10	合格	A	10	76	3H	2.5
実施例-50	B	8	10	合格	A	8	72	5H	4.8
比較例-9	D	2	0	不合格	C	0	67	6B	—
比較例-10	B	4	2	不合格	C	0	72	3B	—
比較例-11	A	4	2	不合格	C	2	65	B	—
比較例-12	A	4	2	不合格	C	2	74	B	—

\*3 : 不透明であるため測定できず。

表 4 表(続き)

	光触媒 活性	付着性試験		耐アルカリ 試験 評価	サンシャインウェザーメーター		全光線 透過率 (%)	鉛筆 硬度	ヘイズ 率 (%)
		耐久性 試験前	耐久性 試験後		試験後 表面状態	試験後 付着性			
比較例-13	A	2	0	不合格	C	0	72	6B	—
比較例-14	D	4	2	不合格	C	0	89	3B	—
比較例-15	B	4	2	不合格	C	2	71	B	—
比較例-16	B	4	2	不合格	C	2	82	B	—
比較例-17	B	4	2	不合格	C	2	81	B	—

比較例－９は、接着層を設けずに光触媒層を担持した場合で、光触媒層の付着性が全く無く、簡単に剝離してしまうばかりか、耐久性試験後のポリエステルフィルムの表面は、光触媒作用により劣化し、穴や亀裂が実体顕微鏡により観察された。

比較例－１０～－１３は接着層中のポリシロキサン量やコロイダルシリカ量が多すぎる場合や少なすぎる場合で、いずれも耐アルカリ性やサンシャインウェザーメーター試験後の付着性は不良であった。

実施例－２６～２７は、接着層にアクリル－シリコン樹脂を使用し、光触媒層として日本エアロジル社の微粒子酸化チタン P－２５を４０～５０重量％、（Z－１）に示すシリカゾルを４０重量％、酸化ジルコニウムゾルを１０～２０重量％の組成になるよう原料粉末及びゾル溶液を調製して得られる複合体を使用した例で、耐アルカリ性試験による評価は良好であり、耐久性、促進耐候性も良好であった。

実施例－２８～３２は、接着層にポリシロキサンを含有したアクリル－シリコン樹脂を使用し、光触媒層には実施例－２６と同じ原料粉末を使用し、複合化するゲルを形成させるためのゾル溶液の種類と量を変えて使用したたもので、触媒活性は良好で、耐アルカリ性、耐久性、促進耐候性がいずれも良好であった。ポリシロキサンを導入した樹脂がシリコン含有量３％のアクリル－シリコン樹脂（実施例－２８、２９）、もしくはシリコン含有量１０％のアクリル－シリコン樹脂（実施例－３０、３１、３２）のいずれにおいても、耐アルカリ性試験による評価、耐久性、促進耐候性は良好であった。

実施例－３４、３５には硬質塩化ビニルシートまたは透明アクリル板に担持した結果を示したが、光触媒活性、付着性、耐アルカリ性、耐久性の良好な物が得られた。

ポリシロキサンを導入した樹脂が、エポキシ－シリコン樹脂（実施例－３３、３６）、もしくはポリエステル－シリコン樹脂（実施例－３４）、アクリル樹脂（実施例－４２）でも良好なものが得られた。これに対し、比較例－１０に示したように、接着層にポリシロキサンを含有したアクリル－シリコン樹脂を使用しても、ポリシロキサンの含有量が７０重量％となると、光触媒層が接着しなくな

り剝離してしまった。

実施例－３８～－４３は、接着層にコロイダルシリカを含有した樹脂を使用したもので、触媒活性、耐アルカリ性、耐久性、促進耐候性は良好であった。特に、コロイダルシリカに、粒子径の微細な物（ＫＳ－２）を使用し、更に、コロイダルシリカを導入した樹脂が、アクリル－シリコンエマルジョン樹脂の場合（実施例－４０、４１）、非常に良好なものが得られた。

これに対し、接着層中のコロイダルシリカの含有量が、５０重量％と多くした場合（比較例－１１）は、付着性及び耐久性が急激に悪くなった。

実施例－３４～－３７は、光触媒層に日本エアロジル（株）製の微粒子酸化チタン（Ｐ－２５）に代えて、硝酸酸性チタニアゾル（酸化チタン含有量１０重量％）と触媒化成（株）製シリカゾル（商品名カタロイドＳ１－３０）及び日産化学（株）製アルミナゾル－２００、及び日本曹達（株）製ジルコニアゾルを、ｐＨ１．５に調整、分散させ、所定量の界面活性剤を加えて光触媒層用塗布溶液とし、バーコート法で接着層及び光触媒層を設けた場合である。付着性、耐久性、および耐アルカリ性は良好で、光触媒活性も膜厚が薄い割には高い値を示した。

また、光触媒層中にシリコンアルコキシドを添加しても付着性、耐久性は大きく低下することはない。

実施例－３８、－３９、－４１は、光触媒層塗布液として、シリコンテトラエトキシドのエタノール溶液またはシランカップリング剤を金属酸化物ゾルの液と十分加熱混合した後、光触媒を分散させて得られる塗布液を使用して、接着層を塗布した担体上に光触媒層を塗布したものである。耐アルカリ性、耐久性、鉛筆硬度、透明性に優れたものが得られた。

実施例－２６～－５０で得られた試料で、高温高湿下のブラックライトによる耐久性試験、耐アルカリ性試験、サンシャインカーボンアークウェザーメーターによる促進耐候性試験に掛けたものを、再度光触媒活性を初期と同様の方法によりアセトアルデヒドの光分解量により調べた。いずれの試料についても初期のアセトアルデヒド分解量と全く同一の値を示し、初期の光触媒活性を完全に維持していることが分かった。

### 抗菌性の評価

実施例 32 に使用したものと同一の方法により酸化チタン光触媒構造体の試料を作製し、その試料を使用して先に記載した方法により抗菌性の評価を行った。その結果、光を照射しない暗所においたものでは、大腸菌の生存率が 1 時間後で 92%、2 時間後で 91%、3 時間後で 91%であったのに対して、ブラックライトの光を照射したものでは 1 時間後の生存率が 52%、2 時間後で 29%、3 時間後で 11%であった。また、蛍光灯の光を照射したものでも大腸菌の生存率は、1 時間後で 76%、2 時間後で 54%、3 時間後で 22%であり、暗所においた光触媒構造体の試料に比べて高い抗菌性を示した。

### 比較例 18

A 液として、酸化チタン粉末（日本エアロジル（株）製 P-25）100 部、イソプロパノール 900 部、及びジルコニウムテトラブトキシド（日本曹達（株）製 TBZR）100 部からなる液を調製した。また、B 液として、イソプロパノール 900 部、エタノール 200 部、水 100 部からなる液を調製した。ポリエチレン製のビーカーに A 液を入れ、10 cm 角に切った不織布（オリベスト（株）製ガラス繊維不織布 SAS-030）3 枚を浸して 30 分間しんとう機で振動させ、A 液を十分不織布に浸透させた。不織布を A 液から取り出し、ホーロー製ビーカーに入れた B 液に 30 分間浸した。不織布を B 液から取り出し、60℃で 8 時間真空乾燥機で乾燥した後、常圧で 150℃で 1 時間乾燥して、光触媒担持体とした。

この光触媒担持体にセロテープを貼りつけて剝離試験を行った結果、セロテープ粘着面には多量の光触媒粉末が付着していた。更に、この光触媒担持体を 5 重量%の炭酸ナトリウム水溶液に 24 時間浸した後、蒸留水で洗浄すると洗浄水が白濁して、光触媒が剝離していることがわかった。

### 実施例 - 44 ~ 50

(Z-6) および (Z-7) に示したオキシ硝酸ジルコニウム液を使用して、第 4 表に示す結果を得た。光触媒活性、付着性、耐アルカリ性、耐久性、光透過

性の良好な物が得られた。また、ヘイズ率も５％以下と低く透明性の高いものであった。

以上の実施例に示したように、担体材料としてポリマー製、ガラス製、金属製のフィルムもしくは板に担持した場合、バーコート法、ディップ法、グラビア印刷法、スプレー法など種々の成膜法により優れた特性のものが得られた。

また、光触媒を担持した構造体の光触媒層と接着層の合計の５５０nmの全光線透過率は、光触媒層の厚さなどによって異なるが、７０％以上を示し、好ましい透光性を有したものやヘイズ率が５％以下の高透明性のものが得られている。

#### 産業上の利用可能性

本発明の光触媒構造体は、光触媒が担体に強固に接着しており、光触媒活性が非常に高く、しかも光触媒作用により担体が劣化したり、光触媒が脱離したりすることがなく、光照射下でも長期間使用できるものである。また、耐アルカリ性試験の評価も良好で、サンシャインカーボンアークウェザーメーターによる促進耐候性試験後においても高い付着性を保っていることから、高温多湿の環境下や屋外の環境下で使用可能な光触媒担持体を得ることができる。更に、可視光を透過する透明なものも得られるので、担体の柄を損なうことがなく触媒を担持することができ、汎用樹脂や天然繊維などの幅広い担体に装飾性を損なうことがなく優れた活性を有する光触媒を担持した構造体となっている。



## 請 求 の 範 囲

1. 光触媒および、耐アルカリ性付与のためのジルコニウム化合物および／または錫化合物を含有することを特徴とする光触媒コーティング剤組成物。

2. ジルコニウム化合物または錫化合物が、式 (I)

$MO_x L_y$  . . . . . 式 (I)

(式中、Mはジルコニウムまたは錫原子を表し、xは0、1または2を表し、Lは、水酸基、硝酸基、炭酸基、アンモニウム基、塩素原子、炭素数1～6のカルボキシル基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数1～6のグリコール基、及び該アルコキシ基と置換して金属キレート化合物を形成し得る置換基からなる群から選ばれる1種の置換基を表し、yは0または1から4の整数を表し、かつ $2x + y = 4$ である。)で表される化合物の1種または2種以上の混合物からなるものであることを特徴とする第1項記載の光触媒コーティング剤組成物。

3. ジルコニウム化合物または錫化合物が、ジルコニウムまたは錫の酸化物、水酸化物、オキシ水酸化物、オキシ硝酸塩、オキシ炭酸塩、炭素数1～4のアルコキシド、該アルコキシドの加水分解生成物、からなる群から選ばれた1種または2種以上の混合物であることを特徴とする第1および2項記載の光触媒コーティング剤組成物。

4. 下記の(1)から(5)の成分を含有することを特徴とする第1項から3項のいずれかに記載の光触媒コーティング剤組成物。

(1) コーティング剤全体に対して0.0001～1重量%の界面活性剤

(2) 光触媒固着剤としての、珪素、アルミニウム、ニオブウム、タンタラムの中から選ばれた1種または2種以上の金属の酸化物もしくは水酸化物のゾルを、コーティング剤全体に対して固形分として0.5～10重量%

(3) 耐アルカリ性付与のためのジルコニウム化合物および／または錫化合物を、コーティング剤全体に対して金属酸化物に換算して0.02

～3重量%

(4) 光触媒をコーティング剤全体に対して固形分として0.5～10重量%

(5) 水／アルコールの重量比率が100／0～20／80の範囲の水単独もしくは水アルコールの混合溶媒

5. ジルコニウム化合物および／または錫化合物を、コーティング剤全体に対して金属酸化物に換算して0.02～1重量%含有するものであることを特徴とする第1～4項のいずれかに記載の光触媒コーティング剤組成物。

6. 金属の酸化物もしくは水酸化物のゾルが、C<sub>1</sub>～C<sub>5</sub>のアルコキシ基を少なくとも1個有する、珪素、アルミニウム、ニオブウム、タンタラムの中から選ばれた1種または2種以上のアルコキシドの加水分解物あるいは該加水分解物から生成されるものであり、かつ150℃で乾燥した時の比表面積が50 m<sup>2</sup> / g以上であることを特徴とする第4～5項のいずれかに記載の光触媒コーティング剤組成物。

7. 炭素数1～5のアルコキシ基を有するシリコンアルコキシドおよび／または該シリコンアルコキシドの重縮合反応生成物を、光触媒コーティング液全体に対し、不揮発分として0.1～5重量%含むものであることを特徴とする第4～6項のいずれかに記載の光触媒コーティング剤組成物。

8. コーティング剤組成物全体に対して、0.1～5重量%のシリコン変性樹脂、またはシランカップリング剤を含有することを特徴とする第4～7項のいずれかに記載の光触媒コーティング剤組成物。

9. 光触媒が、酸化チタンを主成分とするものであることを特徴とする第1～8項のいずれかに記載の光触媒コーティング剤組成物。

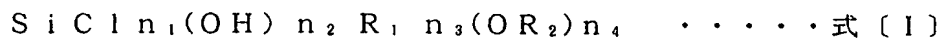
10. 光触媒が、結晶粒子径5～40 nmである酸化チタンの水分散性ゾルであることを特徴とする第1～9項のいずれかに記載の光触媒コーティング剤組成物。

11. アルコールが、メタノール、エタノール、n-プロパノール、

イソプロパノールの単独もしくは混合物からなるものであることを特徴とする第 4 ～ 10 項のいずれかに記載の光触媒コーティング剤組成物。

12. 光触媒層と担体との間に接着層を設けた構造を有し、光触媒層が光触媒、および耐アルカリ性を付与するためのジルコニウム化合物および／または錫化合物を含有するものであることを特徴とする光触媒担持構造体。

13. 接着層が、シリコン含有量 2 ～ 60 重量％のシリコン変性樹脂、コロイダルシリカを 5 ～ 40 重量％含有する樹脂、または、式〔I〕



〔式中、 $\text{R}_1$  は（アミノ基、カルボキシル基、または塩素原子で置換されていてもよい）炭素数 1 ～ 8 のアルキル基、 $\text{R}_2$  は、炭素数 1 ～ 8 のアルキル基もしくはアルコキシ基で置換された炭素数 1 ～ 8 のアルキル基を表し、 $n_1$ 、 $n_2$  及び  $n_3$  は 0、1 または 2 を表し、 $n_4$  は 2 から 4 の整数を表し、かつ  $n_1 + n_2 + n_3 + n_4 = 4$  である。〕で表される化合物の重縮合反応生成物であるポリシロキサンを 3 ～ 60 重量％含有する樹脂であり、光触媒層は、ジルコニウムの化合物および／または錫の化合物を、光触媒層全体に対して金属酸化物に換算して 2 ～ 30 重量％、金属の酸化物もしくは水酸化物のゲルを、光触媒層全体に対して固形分として 15 ～ 85 重量％、及び光触媒を光触媒層全体に対して、5 ～ 75 重量％含む光触媒複合体であることを特徴とする第 12 項記載の光触媒担持構造体。

14. 5 重量％炭酸ナトリウム水溶液を 20℃で 24 時間、光触媒構造体表面に接触させた後に、JIS K5400 に規定された耐アルカリ性試験に合格するものであることを特徴とする第 12 および 13 項記載の光触媒担持構造体。

15. 光触媒層に含まれるジルコニウム化合物および／または錫化合物が、式〔II〕



（式中、M はジルコニウムまたは錫原子を表し、X は 0、1 または 2 を

表し、Lは、水酸基、硝酸基、炭酸基、アンモニウム基、塩素原子、炭素数1～6のカルボキシ基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数1～6のグリコール基、及び該アルコキシ基と置換して金属キレート化合物を形成し得る置換基からなる群から選ばれる1種の置換基を表し、Yは0または1から4の整数を表し、かつ $2X + Y = 4$ である。)で表される化合物の1種または2種以上の混合物からなるものであることを特徴とする第12～14のいずれかに記載の光触媒担持構造体。

16. 光触媒層に含まれるジルコニウム化合物および／または錫化合物の含有量が光触媒層全体に対して、金属酸化物に換算して2～10重量%であることを特徴とする第12～15のいずれかに記載の光触媒担持構造体。

17. 光触媒層に含まれる金属の酸化物もしくは水酸化物のゲルが、珪素、アルミニウム、ニオブウムおよびタンタラムからなる群から選ばれた金属の酸化物もしくは該金属の水酸化物の1種または2種以上であり、比表面積が $50 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上のゲルからなるものであることを特徴とする第12～16項のいずれかに記載の光触媒担持構造体。

18. 光触媒層が、炭素数1～5のアルコキシ基を有するシリコンアルコキシドおよび／または該シリコンアルコキシドの重縮合反応生成物を、光触媒コーティング液全体に対し、不揮発分として0.1～5重量%含む光触媒層コーティング液を使用して形成されるものであることを特徴とする第12～17項のいずれかに記載の光触媒担持構造体。

19. 接着層のシリコン変性樹脂が、アクリル-シリコン樹脂、エポキシ-シリコン樹脂、ポリエステル-シリコン樹脂またはそれらの混合樹脂であることを特徴とする第12～18項のいずれかに記載の光触媒担持構造体。

20. 接着層のポリシロキサンを含有する樹脂に含まれるポリシロキサンが、炭素数1～5のアルコキシ基を有するシリコンアルコキシドの加水分解物あるいは該加水分解物から生成されるものであることを特徴とする第12～19項のいずれかに記載の光触媒担持構造体。

21. 接着層のコロイダルシリカを含有する樹脂に含まれるコロイダルシリカの粒子径が、10 nm以下であることを特徴とする第12～19項のいずれかに記載の光触媒担持構造体。

22. 接着層が、ポリシロキサンを含有するシリコン変性樹脂であることを特徴とする第12～20項のいずれかに記載の光触媒担持構造体。

23. 接着層が、コロイダルシリカを含有するシリコン変性樹脂であることを特徴とする第12～19項または21項に記載の光触媒担持構造体。

24. 接着層の厚さが、0.1  $\mu$ m～20  $\mu$ mであることを特徴とする第12～23項のいずれかに記載の光触媒担持構造体。

25. 光触媒層の厚さが、0.1  $\mu$ m～20  $\mu$ mであることを特徴とする第12～24項のいずれかに記載の光触媒担持構造体。

26. 接着層と光触媒層とを合わせた波長550 nmの全光線透過率が、70%以上であることを特徴とする第12～25項のいずれかに記載の光触媒担持構造体。

27. 紫外線強度3 mW/cm<sup>2</sup>のブラックライトの光を、温度40℃、相対湿度90%の下で500時間照射した後でのJISK5400に規定された碁盤目テープ法による付着性が、評価点数6点以上であることを特徴とする第12～26項のいずれかに記載の光触媒担持構造体。

28. 担体形状が、粒状、フィルム状、板状、管状、繊維状、網状であることを特徴とする第12～27項のいずれかに記載の光触媒担持構造体。

29. 担体材料が有機高分子もしくは金属であることを特徴とする第12～28項のいずれかに記載の光触媒担持構造体。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/03590

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> Int. C1 <sup>6</sup> C09D1/00, 5/00, B01J35/02 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int. C1 <sup>6</sup> C09D1/00, 5/00, B01J35/02 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAS, WPI		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO, 96/29375, A1 (TOTO Ltd.),	1 - 29
Y	September 26, 1996 (26. 09. 96), Claim; Example (Family: none)	1 - 29
X	JP, 4-174679, A (Nippon Zeon Co., Ltd.),	1 - 11
Y	June 22, 1992 (22. 06. 92), Claim; page 2, lower right column, line 9 to page 3, upper left column, line 19; page 4, lower left column, line 15 to lower right column, line 16; Example (Family: none)	1 - 29
Y	JP, 7-171408, A (Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd.), July 11, 1995 (11. 07. 95), Claim; Par. Nos. (0007), (0011); Example & EP, 633064, A1 & US, 5547823, A & CN, 1101591, A	1 - 29
Y	JP, 7-232080, A (TOTO Ltd.), September 5, 1995 (05. 09. 95), Claim; Par. Nos. (0008) to (0010); Example (Family: none)	1 - 29
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search November 21, 1997 (21. 11. 97)		Date of mailing of the international search report December 2, 1997 (02. 12. 97)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.		Authorized officer  Telephone No.

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP97/03590

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>6</sup> C09D 1/00, 5/00, B01J 35/02

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>6</sup> C09D 1/00, 5/00, B01J 35/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAS, WPI

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	WO, 96/29375, A1 (東陶機器株式会社), 26. 9月. 1996	1-29
Y	(26. 09. 96), 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-29
X	JP, 4-174679, A (日本ゼオン株式会社), 22. 6月. 1992	1-11
Y	(22. 06. 92), 特許請求の範囲, 第2頁右下欄第9行-第3頁左上欄第1 9行, 第4頁左下欄第15行-右下欄第16行, 実施例 (ファミリーなし)	1-29
Y	JP, 7-171408, A (石原産業株式会社), 11. 7月. 1995	1-29
	(11. 07. 95), 特許請求の範囲, 【0007】, 【0011】, 実施例 &EP, 633064, A1 &US, 5547823, A &CN, 1101591, A	
Y	JP, 7-232080, A (東陶機器株式会社), 5. 9月. 1995	1-29
	(05. 09. 95), 特許請求の範囲, 【0008】-【0010】, 実施例 (ファミリーなし)	

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

21. 11. 97

国際調査報告の発送日

02.12.97

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

中 田 とし子

印

4J 8017

電話番号 03-3581-1101 内線 3458